

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 842 967 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
20.05.1998 Patentblatt 1998/21 ✓

(51) Int. Cl.⁶: C08G 83/00, C08K 9/06

(2)

(21) Anmeldenummer: 97120034.0

(22) Anmeldetag: 14.11.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 15.11.1996 DE 19647369

(71) Anmelder:
• Institut Für Neue Materialien gem. GmbH
66123 Saarbrücken (DE)
• Pfeiderer Dämmstofftechnik International
GmbH
92318 Neumarkt/Opf. (DE)

(72) Erfinder:
• Jonschker, Gerhard
66583 Spiesen-Elversberg (DE)
• Mennig, Martin
66287 Quierschied (DE)
• Schmidt, Helmut
66130 Saarbrücken-Güdingen (DE)
• Angenendt, Rainer
46509 Xanten (DE)

(74) Vertreter: Barz, Peter, Dr.
Patentanwalt
Kaiserplatz 2
80803 München (DE)

(54) Verbundwerkstoffe

(57) Beschrieben wird ein Verbundwerkstoff, der gekennzeichnet ist durch ein Substrat auf Basis von Glasfasern, Mineralfasern oder Holzwerkstoffen und ein damit in funktionellem Kontakt stehendes Nanokomposit, das erhältlich ist durch Oberflächenmodifizierung von

- a) kolloidalen anorganischen Partikeln mit
- b) einem oder mehreren Silanen der allgemeinen Formel (I)



worin die Reste A gleich oder verschieden sind und Hydroxylgruppen oder hydrolytisch abspaltbare Gruppen darstellen, ausgenommen Methoxy, die Reste R gleich oder verschieden sind und hydrolytisch nicht abspaltbare Gruppen darstellen und x den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat, wobei bei mindestens 50 Stoffmengen-% der Silane $x \geq 1$ ist; unter den Bedingungen des Sol-Gel-Prozesses mit einer unterstöchiometrischen Wassermenge, bezogen auf die vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen, unter Bildung eines Nanokomposit-Sols, gegebenenfalls weitere Hydrolyse und Kondensation des Nanokomposit-Sols vor dem Inkontaktbringen mit dem Substrat und anschließende Härtung.

EP 0 842 967 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Verbundwerkstoffe, die gekennzeichnet sind durch ein Substrat auf Basis von Glasfasern, Mineralfasern oder Holzwerkstoffen und ein damit in funktionellem Kontakt stehendes Nanokomposit, das erhältlich ist durch Oberflächenmodifizierung von

- a) kolloidalen anorganischen Partikeln mit
- b) einem oder mehreren Silanen der allgemeinen Formel (I)



worin die Reste A gleich oder verschieden sind und Hydroxylgruppen oder hydrolytisch abspaltbare Gruppen darstellen, ausgenommen Methoxy, die Reste R gleich oder verschieden sind und hydrolytisch nicht abspaltbare Gruppen darstellen und x den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat, wobei bei mindestens 50 Stoffmengen-% der Silane $x \geq 1$ ist, unter den Bedingungen des Sol-Gel-Prozesses mit einer unterstöchiometrischen Wassermenge, bezogen auf die vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen, unter Bildung eines Nanokomposit-Sols, gegebenenfalls weitere Hydrolyse und Kondensation des Nanokomposit-Sols vor dem Inkontaktbringen mit dem Substrat und anschließende Härtung.

Das Substrat kann verschiedene physikalische Form aufweisen, und auch das Nanokomposit kann in unterschiedlichen Verteilungsformen vorliegen. Beispielsweise kann das Nanokomposit als kontinuierliche Beschichtung oder Überzug das Substrat ganz oder teilweise bedecken oder laminatartig zwischen mehreren Substraten vorliegen. Spezielle Beispiele für Verbundwerkstoffe dieser Art sind mit einer temperaturbeständigen Imprägnierung versehene Fasern, Zwirne, Garne und Halbzeuge wie Gewebe, Gewirke, Gestricke und Geflechte.

Alternativ kann das Nanokomposit diskontinuierliche oder auch punktförmige Kontaktstellen zwischen mehreren Substraten bilden und z.B. matrixartig ein teilchen-, flocken- oder faserförmiges Substrat verbinden. Spezielle Beispiele für Verbundwerkstoffe der letztgenannten Art sind Dämmstoffe auf Basis von Glas- oder Mineralfasern und Holzmaterialien wie Holzspanplatten, Tischlerplatten, Sperrholz und Holzwolle-Leichtbauplatten. Für besondere Zwecke können auch Gemische aus Glasfasern und Holzmaterialien angewandt werden, z.B. für Spanplatten mit flammhemmenden Eigenschaften.

Beispiele für geeignete Substrate sind Glasfasern, natürliche oder künstliche Mineralfasern wie Asbest, Gesteinsfasern, Schlackenfasern, und Fasern aus Keramikmaterialien, einschließlich solchen aus Oxidkeramik; Holzmaterialien in Form von Zellstoff, Holzwolle, Holzmehl, Holzspänen, Papier, Karton, Holzplatten, -leisten und -laminaten.

Unter faserförmigen Substraten werden sowohl Einzelfasern, einschließlich Hohlfasern und Whisker, als auch entsprechende Faserbündel, Schnüre, Taue, Zwirne und Garne sowie Halbzeuge wie Gewebe, Gewirke, Gestricke, Geflechte, Textilien, Filze, Vliesstoffe, Bahnen, Platten und Matten verstanden. Konkrete Beispiele hierfür sind Glaswolle, Glasfasermatten und Mineralwolle, z.B. Schlacken-, Hütten-, Stein- und Basaltwolle.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Nanokomposit wird hergestellt durch Oberflächenmodifizierung von kolloidalen anorganischen Partikeln (a) mit einem oder mehreren Silanen (b) gegebenenfalls in Gegenwart von anderen Zusatzstoffen (c) unter den Bedingungen des Sol-Gel-Prozesses.

Einzelheiten des Sol-Gel-Prozesses sind bei C.J. Brinker, G.W. Scherer: "Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing", Academic Press, Boston, San Diego, New York, Sydney (1990) und in den DE 1941191, DE 3719339, DE 4020316 und DE 4217432 beschrieben.

Dort sind auch spezielle Beispiele für die erfindungsgemäß einsetzbaren Silane (b) sowie deren hydrolytisch abspaltbare Reste A und hydrolytisch nicht abspaltbare Reste R angegeben.

Bevorzugte Beispiele für hydrolytisch abspaltbare Gruppen A sind Wasserstoff, Halogen (F, Cl, Br und I, insbesondere Cl und Br), Alkoxy (insbesondere C_{2-4} -Alkoxy, wie z.B. Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy), Aryloxy (insbesondere C_{6-10} -Aryloxy, z.B. Phenoxy), Alkaryloxy (z.B. Benzylloxy), Acyloxy (insbesondere C_{1-4} -Acyloxy, wie z.B. Acetoxy und Propionyloxy) und Alkylcarbonyl (z.B. Acetyl). Ebenfalls geeignete Reste A sind Aminogruppen (z.B. Mono- oder Dialkyl-, -aryl- und -aralkylamingruppen mit den oben genannten Alkyl-, Aryl- und Aralkylresten), Amidgruppen (z.B. Benzamido) und Aldoxim- oder Ketoximgruppen. Zwei oder drei Reste A können zusammen auch eine das Si-Atom komplexierende Gruppierung bilden, wie dies z.B. bei Si-Polyolkomplexen der Fall ist, die sich von Glykol, Glycerin oder Brenzkatechin ableiten. Besonders bevorzugte Reste A sind C_{2-4} -Alkoxygruppen, insbesondere Ethoxy. Methoxygruppen sind für die Zwecke der Erfindung weniger geeignet, da sie zu hohe Reaktivität aufweisen (kurze Verarbeitungszeit des Nanokomposit-Sols) und zu Nanokompositen bzw. Verbundmaterialien mit ungenügender Flexibilität führen können.

Die genannten hydrolysierbaren Gruppen A können gegebenenfalls einen oder mehrere übliche Substituenten tragen, z.B. Halogenatome oder Alkoxygruppen.

Die hydrolytisch nicht abspaltbaren Reste R sind vorzugsweise ausgewählt aus Alkyl (insbesondere C₁₋₄-Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl), Alkenyl (insbesondere C₂₋₄-Alkenyl, wie z.B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl), Alkynyl (insbesondere C₂₋₄-Alkynyl, wie Acetylenyl und Propargyl), Aryl (insbesondere C₆₋₁₀-Aryl, wie z.B. Phenyl und Naphthyl) und den entsprechenden Alkaryl- und Arylalkylgruppen. Auch diese Gruppen können gegebenenfalls einen oder mehrere übliche Substituenten, z.B. Halogen-, Alkoxy-, Hydroxy-, Amino- oder Epoxidgruppen, aufweisen.

Die oben genannten Alkyl-, Alkenyl- und Alkynylgruppen schließen die entsprechenden cyclischen Reste, wie z.B. Cyclopropyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl, ein.

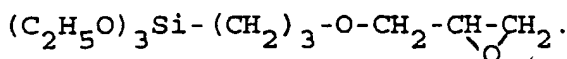
Besonders bevorzugte Reste R sind gegebenenfalls substituierte C₁₋₄-Alkylgruppen, insbesondere Methyl und Ethyl, und gegebenenfalls substituierte C₆₋₁₀-Alkylgruppen, insbesondere Phenyl.

Weiter ist es bevorzugt, daß in der obigen Formel (I) x den Wert 0, 1 oder 2, und besonders bevorzugt 0 oder 1, aufweist. Ferner weisen vorzugsweise mindestens 60 und insbesondere mindestens 70 Stoffmengen-% der Silane der Formel (I) den Wert x = 1 auf. In bestimmten Fällen kann es noch günstiger sein, wenn mehr als 80 oder sogar mehr als 90 Stoffmengen-% (z.B. 100%) der Silane der Formel (I) den Wert x = 1 aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffe können z.B. aus reinem Methyltriethoxysilan (MTEOS) oder aus Mischungen von MTEOS und Tetraethoxysilan (TEOS) als Komponente (b) hergestellt werden.

Konkrete Beispiele für Silane der allgemeinen Formel (I) sind Verbindungen der folgenden Formeln:

Si(OC₂H₅)₄, Si(O-n- oder i-C₃H₇)₄-Si(OC₄H₉)₄, SiCl₄, Si(OOCCH₃)₄, CH₃-SiCl₃, CH₃-Si(OC₂H₅)₃, C₂H₅-SiCl₃, C₂H₅-Si(OC₂H₅)₃, C₃H₇-Si(OC₂H₅)₃, C₆H₅-Si(OC₂H₅)₃, C₆H₅-Si(OC₂H₅)₃, (C₂H₅O)₃-Si-C₃H₆-Cl, (CH₃)₂SiCl₂, (CH₃)₂Si(OC₂H₅)₂, (CH₃)₂Si(OC₂H₅)₂, (CH₃)₂Si(OH)₂, (C₆H₅)₂SiCl₂, (C₆H₅)₂Si(OC₂H₅)₂, (C₆H₅)₂Si(OC₂H₅)₂, (i-C₃H₇)₃SiOH, CH₂=CH-Si(OOCCH₃)₃, CH₂=CH-SiCl₃, CH₂=CH-Si(OC₂H₅)₃, CH₂=CHSi(OC₂H₅)₃, HSiCl₃, CH₂=CH-Si(OC₂H₄OCH₃)₃, CH₂=CH-CH₂-Si(OC₂H₅)₃, CH₂=CH-CH₂-Si(OC₂H₅)₃, CH₂=CH-CH₂-Si(OOCCH₃)₃, CH₂=C(CH₃)COO-C₃H₇-Si(OC₂H₅)₃, CH₂=C(CH₃)-COO-C₃H₇-Si(OC₂H₅)₃, n-C₆H₁₃-CH₂-CH₂-Si(OC₂H₅)₃, n-C₈H₁₇-CH₂-CH₂-Si(OC₂H₅)₃.



Diese Silane lassen sich nach bekannten Methoden herstellen; vgl. W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße (1968).

Bezogen auf die oben genannten Komponenten (a), (b) und (c) beträgt der Anteil der Komponente (b) gewöhnlich 20 bis 95, vorzugsweise 40 bis 90 und besonders bevorzugt 70 bis 90 Masse-%, ausgedrückt als Polysiloxan der Formel: R_xSiO_(2-0,5x), welches bei der Kondensation entsteht.

Die erfindungsgemäß verwendeten Silane der allgemeinen Formel (I) können ganz oder teilweise in Form von Verkondensaten eingesetzt werden, d.h. Verbindungen, die durch teilweise Hydrolyse der Silane der Formel (I), entweder allein oder im Gemisch mit anderen hydrolysierbaren Verbindungen, entstanden sind. Derartige, im Reaktionsmedium vorzugsweise lösliche Oligomere können geradkettige oder cyclische niedermolekulare Teilkondensate (Polyorganosiloxane) mit einem Kondensationsgrad von z.B. etwa 2 bis 100, insbesondere etwa 2 bis 6, sein.

Die zur Hydrolyse und Kondensation der Silane der Formel (I) eingesetzte Wassermenge beträgt vorzugsweise 0,1 bis 0,9, und besonders bevorzugt 0,25 bis 0,75 Mol Wasser pro Mol der vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen. Oft werden besonders gute Ergebnisse mit 0,35 bis 0,45 Mol Wasser pro Mol der vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen erzielt.

Spezielle Beispiele für kolloidale anorganische Partikel (a) sind Sole und nanoskalige dispergierbare Pulver (Teilchengröße vorzugsweise bis zu 300, insbesondere bis zu 100 nm und besonders bevorzugt bis zu 50 nm) von SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, Y₂O₃, CeO₂, SnO₂, ZnO, Eisenoxiden oder Kohlenstoff (Ruß und Graphit), insbesondere von SiO₂.

Der Anteil der Komponente (a), bezogen auf die Komponenten (a), (b) und (c), beträgt gewöhnlich 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 40 und besonders bevorzugt 10 bis 20 Masse-%.

Zur Herstellung des Nanokomposits können als Eventualkomponenten (c) andere Zusatzstoffe in Mengen von bis zu 20 Masse-%, vorzugsweise bis zu 10 und insbesondere bis zu 5 Masse-% eingesetzt werden, z.B. Härtungskatalysatoren wie Metallsalze und Metallaalkoxide (z.B. Aluminium-, Titan-, Zirkonalkoxide), organische Bindemittel wie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Stärke, Polyethylenglykol und Gummi arabicum, Pigmente, Farbstoffe, flammhemmende

Zusätze, Verbindungen glasbildender Elemente (z.B. Borsäure, Borsäureester, Natriummethylat, Kaliumacetat, Aluminiumsek-butyilat, etc.), Korrosionsschutzmittel und Beschichtungshilfsmittel. Die Verwendung von Bindemitteln ist erfindungsgemäß weniger bevorzugt.

Die Hydrolyse und Kondensation wird unter Sol-Gel-Bedingungen in Gegenwart saurer Kondensationskatalysatoren (z.B. Salzsäure) bei einem pH-Wert von vorzugsweise 1 bis 2 durchgeführt, bis ein viskoses Sol entsteht.

Vorzugsweise wird neben dem Lösungsmittel, das bei der Hydrolyse der Alkoxygruppen entsteht, kein zusätzliches Lösungsmittel angewandt. Falls gewünscht, können jedoch z.B. alkoholische Lösungsmittel, wie Ethanol, oder andere polare, protische oder aprotische Lösungsmittel, wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethylformamid oder Butylglykol, eingesetzt werden.

Um eine günstige Solpartikel-Morphologie und Sol-Viskosität einzustellen, unterwirft man das erhaltene Nanokomposit-Sol vorzugsweise einem gezielten Nachreaktionsschritt, bei dem die Reaktionsmischung mehrere Stunden bis mehrere Tage auf Temperaturen von 40 bis 120°C erwärmt wird. Besonders bevorzugt ist eine eintägige Lagerung bei Raumtemperatur oder eine mehrstündige Erwärmung auf 60-80°C. Hierbei entsteht ein Nanokomposit-Sol mit einer Viskosität von vorzugsweise 5 bis 500 mPas, besonders bevorzugt 10 bis 50 mPas. Selbstverständlich kann die Viskosität des Solo auch durch Zusatz von Lösungsmitteln oder Entfernung von Reaktions-Nebenprodukten (z.B. Alkoholen) auf für den speziellen Anwendungszweck geeignete Werte eingestellt werden. Der Nachreaktionsschritt kann auch vorzugsweise mit einer Reduktion des Lösungsmittelanteils gekoppelt werden.

Der Masseanteil des Nanokomposits am Verbundwerkstoff beträgt vorzugsweise 0,1 bis 80, insbesondere 1 bis 40 und besonders bevorzugt 1 bis 20 Masse-%.

Die Vereinigung von Substrat und Nanokomposit bzw. Nanokomposit-Sol erfolgt nach einer zumindest anfänglichen Hydrolyse der Komponente (b) und auf jeden Fall vor der abschließenden Härtung. Vorzugsweise wird das Nanokomposit-Sol kurz vor dem Inkontaktbringen mit dem Substrat durch Zufuhr einer weiteren Wassermenge aktiviert.

Das Inkontaktbringen kann auf jede dem Fachmann bekannte und für den gegebenen Fall als sinnvoll erachtete Art und Weise erfolgen, z.B. durch einfaches Vermischen von Substrat und Nanokomposit-Sol, Tauchen, Sprühen, Rakeln, Spritzen, Schleudern, Gießen, Streichen, Bürsten usw. in das bzw. mit dem Nanokomposit-Sol. Um die Haftung zwischen Substrat und Nanokomposit zu verbessern, kann es sich in manchen Fällen als vorteilhaft erweisen, das Substrat vor dem Kontaktieren mit dem Nanokomposit bzw. dessen Vorstufe einer üblichen Oberflächen-Vorbehandlung zu unterziehen, z.B. Korona-Entladung, Entfetten, Behandlung mit Primern wie Aminosilanen, Epoxysilanen, Schichten aus Stärke oder Siliconen, Komplexbildnern, Tensiden etc.

Der abschließenden Härtung kann eine Trocknungsstufe bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur (z.B. bis zu ca. 50°C) vorangehen.

Die eigentliche Härtung bzw. eine Vorhärtung kann bei Raumtemperatur durchgeführt werden, erfolgt jedoch vorzugsweise durch Wärmebehandlung bei Temperaturen über 50°C, vorzugsweise über 100°C und besonders bevorzugt bei 150°C oder darüber. Die maximale Härtungstemperatur hängt u.a. vom Schmelzpunkt bzw. der Temperaturbeständigkeit des Substrats ab, liegt aber in der Regel bei 250 bis 300°C. Bei mineralischen Substraten sind auch wesentlich höhere Härtungstemperaturen möglich, z.B. 400 bis 500°C und darüber. Übliche Härtungszeiten liegen im Bereich von Minuten bis Stunden, z.B. 2 bis 30 Minuten.

Neben der konventionellen thermischen Härtung z.B. in einem Umluftofen kommen auch andere Härtungsmethoden in Frage, z.B. die Härtung mit IR-Strahlung. Vor der Härtung kann der hergestellte Verbund gegebenenfalls auch noch einer Formgebung unterzogen werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung des obigen Nanokomposits für die Beschichtung und/oder Konsolidierung der obigen Substrate. Der Begriff "Konsolidierung" soll hier alle Maßnahmen einschließen, die geeignet sind, das Substrat in verfestigter bzw. kompakter Form bereitzustellen und umfaßt somit z.B. eine Imprägnierung des Substrats mit Nanokomposit, eine Einlagerung des Substrats in eine Matrix aus Nanokomposit oder eine Verklebung bzw. Verbindung von Substraten bzw. Substratteilen mit Nanokomposit. Unter "Beschichtung" wird insbesondere eine teilweise oder vollständige Umhüllung eines Substrats mit einem Nanokomposit verstanden, um diesem Substrat oder Teilen davon besondere Eigenschaften zu verleihen, wie z.B. Oxidationsbeständigkeit, Flammverzögerung, Hydrophobie, Oleophobie, Härte, Undurchlässigkeit, elektrische oder thermische Isolation.

Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung weiter erläutern. In den Beispielen handelt es sich bei dem darin eingesetzten Kieselsol um ein wäßriges Kieselsol der Firma BAYER ("Levasil 300/30") mit einem Feststoffgehalt von 30 Massen-% und einer Teilchengröße von 7 bis 10 nm. Weiter werden in den Beispielen die folgenden Abkürzungen verwendet:

MTEOS = Methyltriethoxysilan
 55 TEOS = Tetraethoxysilan
 PTEOS = Phenyltriethoxysilan.

BEISPIEL 1

Eine Mischung aus 65 Mol-% MTEOS, 15 Mol-% PTEOS und 20 Mol-% TEOS (oder alternativ aus 80 Mol-% MTEOS und 20 Mol-% TEOS) wird mit Kieselsol und Salzsäure als Katalysator stark gerührt, um durch Hydrolyse und
 5 Kondensation der Silane ein Nanokomposit-Sol herzustellen. Durch das Kieselsol wird dabei soviel Wasser eingebracht, daß pro Mol hydrolysierbarer Gruppe 0,8 Mol Wasser vorhanden sind. Ca. 5 Minuten nach der Herstellung wird das Sol mit obigen Silanmischung aufgefüllt, so daß der Gesamtwassergehalt der resultierenden Mischung 0,4 Mol Wasser pro Mol Alkoxygruppen beträgt. Der Kieselsolanteil am Gesamtfeststoffgehalt beträgt ca. 14 Masse-%.

Nach einer Nachreaktionsphase von ca. 12 Stunden bei Raumtemperatur wird der obigen Mischung soviel Wasser
 10 zugesetzt, daß der Gesamtwassergehalt des Sols bei 0,5 Mol Wasser pro Mol Alkoxygruppen liegt. Nach ca. 5 Minuten ist die Mischung einsatzbereit.

Die einsatzbereite Mischung wird durch einen Sprühling auf angefeuchtete Glaswolle aufgesprüht und ca. 5 bis 10 Minuten im Umluftofen bei etwa 200°C ausgehärtet. Man erhält einen elastischen Dämmstoff mit stark verbessertem Brandverhalten im Vergleich zu Phenolharz-gebundener Glaswolle.

BEISPIEL 2

68,7 ml MTEOS (entsprechend 80 Stoffmengen-%) und 19,2 ml TEOS (entsprechend 20 Stoffmengen-%) werden gemischt und die Hälfte dieser Mischung wird mit 11,7 ml Kieselsol (entsprechend 14,3 Masse-% Kieselsolanteil) und
 20 0,386 ml konzentrierter Salzsäure stark gerührt. Nach 5 Minuten wird die zweite Hälfte der Silanmischung zu dem Ansatz gegeben, worauf noch 5 Minuten weiter gerührt wird. Anschließend wird das entstandene Sol einem Nachreaktionsschritt (2-stündiges Stehenlassen bei Raumtemperatur) unterzogen. Man erhält ein lagerfähiges Vorkondensat mit einem SiO₂-Feststoffgehalt von etwa 300 g/l und 0,4 Mol Wasser pro Mol hydrolysierbarer Gruppe. Durch Aufkonzentrieren am Rotationsverdampfer wird der Feststoffgehalt auf 60 Masse-% eingestellt.

Vor der Anwendung werden dem Bindemittel noch 3,0 ml Titanisopropylat und ca. 2,5 ml Wasser zugesetzt, um auf
 25 einen Wassergehalt von 0,5 Mol Wasser pro Mol hydrolysierbarer Gruppe zu kommen. Die so hergestellte Mischung wird mit Holzspänen vermischt, so daß 15% der Masse aus SiO₂ bestehen. Anschließend wird die Masse in einer Hei ß- presse bei 180°C 10 Minuten lang zu einem Formkörper verbunden. Man erhält einen Formkörper, der einer herkömmlichen Pre ßspanplatte ähnelt, aber ohne organisches Bindemittel hergestellt ist. Das Brandverhalten einer solchen
 30 Platte ist gegenüber demjenigen einer herkömmlichen Pre ßspanplatte wesentlich verbessert.

BEISPIEL 3**1. Herstellung des Sols**

172 ml MTEOS werden mit 48 ml ml TEOS gemischt. Unter starkem Rühren werden 29 ml Kieselsol und 2 ml
 35 Schwefelsäure (35%) zugegeben. Nach ca. 5 Minuten hat sich ein opakes Sol gebildet, das man 4 Stunden bei Raumtemperatur nachreagieren läßt. Nach Zugabe von weiteren 3 ml Wasser unter Rühren ist die Mischung nach ca. 5 Minuten einsatzbereit.

2. Anwendung des Sols

2.1 100 g Holzspäne werden mit 60 ml Sol vermischt und bei einem Druck von 7,1 MPa in einer Preßform mit einem
 45 Durchmesser von 12 cm 10 Minuten lang verpreßt. Anschließend wird der Preßling in einer heizbaren Presse (unterer und oberer Preßteller beheizt) bei einem Druck von 2,6 MPa und einer Temperatur von 100°C ca. 3 Stunden lang gepreßt. Man erhält einen mechanisch stabilen Formkörper mit einem Holzspäne-Anteil von 82 Masse-%.

2.2 300 g Steinwollgranulat werden mit 10 ml des obigen Sols vermischt und bei einem Druck von 4,4 MPa in einer
 Preßform mit einem Durchmesser von 12 cm 5 Minuten verpreßt. Anschließend wird der Preßling in einem Umluft-Trockenschrank 8 Stunden lang einer Temperatur von 80°C ausgesetzt. Man erhält einen mechanisch stabilen Formkörper
 50 mit einem Gehalt an Steinwollgranulat von 1 Masse-%.

Patentansprüche

1. Verbundwerkstoff, gekennzeichnet durch ein Substrat auf Basis von Glasfasern, Mineralfasern oder Holzwerkstoffen und ein damit in funktionellem Kontakt stehendes Nanokomposit, das erhältlich ist durch Oberflächenmodifizierung
 55

a) kolloidalen anorganischen Partikeln mit

b) einem oder mehreren Silanen der allgemeinen Formel (I)



5

10

15

wörin die Reste A gleich oder verschieden sind und Hydroxylgruppen oder hydrolytisch abspaltbare Gruppen darstellen, ausgenommen Methoxy, die Reste R gleich oder verschieden sind und hydrolytisch nicht abspaltbare Gruppen darstellen und x den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat, wobei bei mindestens 50 Stoffmengen-% der Silane $x \geq 1$ ist;

unter den Bedingungen des Sol-Gel-Prozesses mit einer unterstöchiometrischen Wassermenge, bezogen auf die vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen, unter Bildung eines Nanokomposit-Sols, gegebenenfalls weitere Hydrolyse und Kondensation des Nanokomposit-Sols vor dem Inkontaktbringen mit dem Substrat und anschließende Härtung.

20

25

30

35

40

45

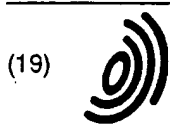
50

55

2. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenmodifizierung in Gegenwart eines sauren Kondensationskatalysators bei einem pH-Wert von 1 bis 2 durchgeführt worden ist.
3. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Nanokomposit-Sol einer mehrstündigen bis mehrtägigen Nachreaktion bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 120°C unterzogen worden ist.
4. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die kolloidalen anorganischen Partikel (a) ausgewählt sind aus Solen und nanoskaligen, dispergierbaren Pulvern von SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , CeO_2 , SnO_2 , ZnO , Eisenoxiden oder Kohlenstoff.
5. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung des Nanokomposit-Sols andere Zusatzstoffe (c) verwendet worden sind, z.B. Härtungskatalysatoren, organische Bindemittel, Pigmente, Farbstoffe, flammhemmende Zusätze, Verbindungen glasbildender Elemente, Korrosionsschutzmittel und/oder Beschichtungshilfsmittel.
6. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 40 und besonders bevorzugt 10 bis 20 Masse-% der Komponente (a) zur Herstellung des Nanokomposits eingesetzt worden sind.
7. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß 20 bis 95, vorzugsweise 40 bis 90 und besonders bevorzugt 70 bis 90 Masse-% der Komponente (b), ausgedrückt als Polysiloxan der Formel: $R_xSiO_{(2-0.5x)}$, zur Herstellung des Nanokomposits eingesetzt worden sind.
8. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß nicht mehr als 20, vorzugsweise nicht mehr als 10 und besonders bevorzugt nicht mehr als 5 Masse-% der anderen Zusatzstoffe (c) zur Herstellung des Nanokomposits eingesetzt worden sind.
9. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste A in Formel (I) C_{2-4} -Alkoxygruppen, vorzugsweise Ethoxygruppen, sind.
10. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß R in Formel (I) für eine gegebenenfalls substituierte C_{1-4} -Alkylgruppe und/oder eine gegebenenfalls substituierte C_{6-10} -Arylgruppe, vorzugsweise eine Methyl-, Ethyl- und/oder Phenylgruppe, steht.
11. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß x in Formel (I) den Wert 0, 1 oder 2, vorzugsweise 0 oder 1, hat.
12. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 60 und vorzugsweise mindestens 70 Stoffmengen-% der Komponente (b) Silane der Formel (I) mit $x \geq 1$, und bevorzugt $x = 1$, sind.
13. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenmodifizierung mit 0,1 bis 0,9, vorzugsweise 0,25 bis 0,75 Mol Wasser pro Mol der vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen durch-

geführt worden ist.

- 5
14. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Masseanteil des Nanokomposits 0,1 bis 80, vorzugsweise 1 bis 40 und besonders bevorzugt 1 bis 20 Masse-%, beträgt.
- 10
15. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Härtung thermisch, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 50°C und 300°C, erfolgt.
16. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 15 in Form eines mit dem Nanokomposit beschichteten Substrats, eines mit dem Nanokomposit imprägnierten Gewebes oder eines ein mit dem Nanokomposit konsolidiertes Substratmaterial umfassenden Formkörpers.
- 15
17. Verwendung eines wie in den Ansprüchen 1 bis 13 definierten Nanokomposits zur Beschichtung und/oder Konsolidierung von Substraten auf Basis von Glasfasern, Mineralfasern oder Holzwerkstoffen.
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 0 842 967 A3

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(88) Veröffentlichungstag A3:
17.06.1998 Patentblatt 1998/25

(51) Int. Cl.⁶: C08G 83/00, C08K 9/06

(43) Veröffentlichungstag A2:
20.05.1998 Patentblatt 1998/21

(21) Anmeldenummer: 97120034.0

(22) Anmeldetag: 14.11.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 15.11.1996 DE 19647369

(71) Anmelder:
• Institut Für Neue Materialien gem. GmbH
66123 Saarbrücken (DE)
• Pfeiderer Dämmstofftechnik International
GmbH
92318 Neumarkt/Opf. (DE)

(72) Erfinder:
• Jonschker, Gerhard
66583 Spiesen-Elversberg (DE)
• Mennig, Martin
66287 Quierschied (DE)
• Schmidt, Helmut
66130 Saarbrücken-Güdingen (DE)
• Angenendt, Rainer
46509 Xanten (DE)

(74) Vertreter: Barz, Peter, Dr.
Patentanwalt
Kaiserplatz 2
80803 München (DE)

(54) **Verbundwerkstoffe**

(57) Beschrieben wird ein Verbundwerkstoff, der gekennzeichnet ist durch ein Substrat auf Basis von Glasfasern, Mineralfasern oder Holzwerkstoffen und ein damit in funktionellem Kontakt stehendes Nanokomposit, das erhältlich ist durch Oberflächenmodifizierung von

anschließende Härtung.

- a) kolloidalen anorganischen Partikeln mit
- b) einem oder mehreren Silanen der allgemeinen Formel (I)



worin die Reste A gleich oder verschieden sind und Hydroxylgruppen oder hydrolytisch abspaltbare Gruppen darstellen, ausgenommen Methoxy, die Reste R gleich oder verschieden sind und hydrolytisch nicht abspaltbare Gruppen darstellen und x den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat, wobei bei mindestens 50 Stoffmengen-% der Silane $x \geq 1$ ist;

unter den Bedingungen des Sol-Gel-Prozesses mit einer unterstöchiometrischen Wassermenge, bezogen auf die vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen, unter Bildung eines Nanokomposit-Sols, gegebenenfalls weitere Hydrolyse und Kondensation des Nanokomposit-Sols vor dem Inkontaktbringen mit dem Substrat und

EP 0 842 967 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 12 0034

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	EP 0 263 428 A (PPG INDUSTRIES INC) ---	1	C08G83/00 C08K9/06
A	DE 43 38 360 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) * Ansprüche 1,4,10 *	1	
P, A	WO 97 11035 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ; SCHMIDT HELMUT (DE); MENNIG MARTIN (DE)) * Ansprüche 1,8 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08G C08K C04B C03B
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		23. April 1998	
Prüfer		Niaounakis, M	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03 02 (P04C03)